

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-253302

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl.

B22F 1/02
B22F 3/14
B22F 7/04
C22C 27/02
C23C 24/08
F01D 5/28
F02C 7/00
// C22C 29/12

(21)Application number : 2002-050076

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 26.02.2002

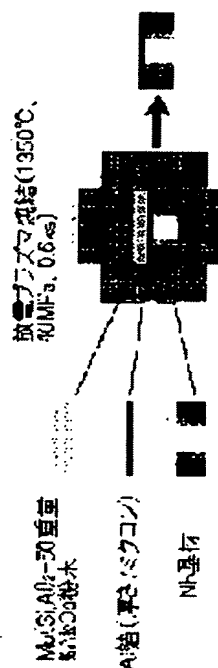
(72)Inventor : MURAKAMI TAKASHI
ITO KAZUHIRO
YAMAGUCHI MASA HARU

(54) OXIDATION RESISTANT COATED NIOBIUM-BASE ALLOY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the following problem: a niobium-base alloy is expected as a material used under a high temperature to improve the thermal efficiency of an aircraft engine or thermal power generation because of its melting point approximately 1,000° C higher than that of a nickel-base alloy, but the alloy is insufficient in oxidation resistance and a conventional oxidation resistant coating hardly prevents its deterioration due to interdiffusion between the alloy and the coating layer.

SOLUTION: An aluminum foil is laid on a base-material of niobium-base alloy, and a powder of a chemical compound, which forms an alumina protective coating film at a high temperature and has a linear expansion coefficient of 6-10 ppm/K, is further laid on the aluminum foil. The above overlapped materials are subjected to press sintering under a pressure of 20-80 MPa in the atmosphere of vacuum or argon gas and the aluminum foil under sintering absorbs a trace amount of oxygen in its periphery to form an alumina layer. Thereby, the oxidation resistant coated niobium-base alloy having a double layer structure, where the alumina layer is interposed between the niobium-base alloy base-material and an outside coating layer forming the alumina protective coating at a high temperature and exhibiting an excellent oxidation resistance, is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-253302

(P2003-253302A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	D 3 G 0 0 2
3/14		3/14	R 4 K 0 1 8
7/04		7/04	A 4 K 0 4 4
C 2 2 C 27/02	1 0 2	C 2 2 C 27/02	1 0 2 Z
C 2 3 C 24/08		C 2 3 C 24/08	C
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-50076(P2002-50076)

(22) 出願日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関 1-3-1

(72) 発明者 村上 敬

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 伊藤 和博

京都市左京区吉田本町 京都大学内

(72) 発明者 山口 正治

京都市左京区吉田本町 京都大学内

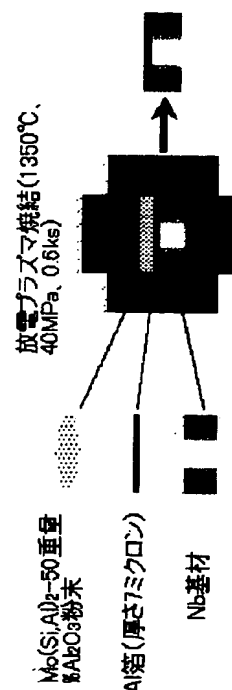
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐酸化被覆ニオブ基合金及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ニオブ基合金はニッケル基合金より融点が約 1000℃高いため、航空機エンジン或いは火力発電の熱効率を改善するためにより高温下で作動させるための材料として期待されているが、耐酸化性が乏しく、従来の耐酸化コーティングではコーティング層と合金間の相互拡散による劣化を起こしやすかった。

【解決手段】 ニオブ基合金基材上にアルミニウム箔、さらにその上に高温でアルミナ保護皮膜を形成する線膨張係数が 6~10 ppm/K の化合物粉末をのせて、真空あるいはアルゴンガス雰囲気中で、20~80 MPa の圧力で加圧焼結を行い、焼結中アルミニウム箔に周辺の微量の酸素を吸収させアルミナ層を形成させることにより、ニオブ基合金基材と、高温でアルミナ保護皮膜を形成して優れた耐酸化性を示す外側コーティング層との間にアルミナ層を挟んで二層構造とした耐酸化被覆ニオブ基合金を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニオブ基合金基材と、高温でアルミナ保護皮膜を形成して優れた耐酸化性を示す外側コーティング層との間にアルミナ層を挟んで二層構造としたことを特徴とする耐酸化被覆ニオブ基合金。

【請求項 2】 ニオブ基合金基材上にアルミニウム箔、さらにその上に高温でアルミナ保護皮膜を形成する化合物粉末をのせて、真空あるいはアルゴンガス雰囲気中で加圧焼結を行い、焼結中アルミニウム箔に周辺の微量の酸素を吸収させアルミナ層を形成させることにより、アルミナ保護皮膜を形成する化合物層とアルミナ層の二層で被覆したことを特徴とする耐酸化被覆ニオブ基合金の製造方法。

【請求項 3】 前記高温でアルミナ保護皮膜を形成する化合物の線膨張係数が $6 \sim 10 \text{ ppm/K}$ である請求項 2 記載の耐酸化被覆ニオブ基合金の製造方法。

【請求項 4】 前記加圧時の圧力が $20 \sim 80 \text{ MPa}$ である請求項 2 又は請求項 3 記載の耐酸化被覆ニオブ基合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、高融点であるために超高温用構造材料として注目されているニオブ基合金を用い、その欠点である高温における耐酸化性に劣る点を耐酸化コーティングを施すことにより解消し、航空機エンジンあるいは火力発電用の無冷却翼など超高温下で使用する構造材料として利用可能とした、ニオブ基合金の表面を耐酸化コーティングした耐酸化皮膜ニオブ基合金、及びその耐酸化皮膜ニオブ基合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 航空機エンジンあるいは火力発電の熱効率を改善するためには、より高温で作動させる必要があり、現在これらで用いられているニッケル基合金部材では融点の点で限界があるため、より高融点の合金部材の開発が期待されている。この点、ニオブ基合金はニッケル基合金より融点が約 1000°C 高く、室温で延性があり、比重もニッケル基合金と同程度であることから、ニオブ基合金を上記のような航空機エンジンのガスタービン部材及びその周辺部材、あるいは火力発電所の高温部の部材に用いることが検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようにニオブ基合金は融点が高いものの、高温における耐酸化性に乏しいという問題がある。そのため、高温の燃焼ガス中で使用するためには耐酸化コーティングを行うことが必須となる。しかし従来の方法でコーティングされたニオブ基合金は高温でコーティング層と合金間の相互拡散による劣化を起し、高温で長時間使用することは非常に困難であった。

【0004】 したがって本発明は、密着性の良い耐酸化性の層を形成した耐酸化ニオブ基合金を得ることを目的とし、また、前記密着性の良い耐酸化性の層を形成したニオブ基合金を容易に且つ確実に形成することができるニオブ基合金の耐酸化コーティング方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に係る耐酸化被覆ニオブ基合金の発明は、ニオブ基合金基材と、高温でアルミナ保護皮膜を形成して優れた耐酸化性を示す外側コーティング層との間にアルミナ層を挟んで二層構造とすることにより、上記のように密着性の良い耐酸化性の層を形成した耐酸化ニオブ基合金が得られる。

【0006】 また、請求項 2 に係るニオブ基合金用耐酸化コーティング方法の発明は、ニオブ基合金基材上にアルミニウム箔、さらにその上に高温でアルミナ保護皮膜を形成する化合物粉末をのせて、真空あるいはアルゴンガス雰囲気中で加圧焼結を行い、焼結中アルミニウム箔に周辺の微量の酸素を吸収させアルミナ層を形成させることにより、ニオブ基合金に対してアルミナ保護皮膜を形成する化合物層とアルミナ層の二層で被覆したものであり、それによりニオブ基合金に対して密着性の良い耐酸化性の層を形成したものである。

【0007】 また、請求項 3 に係る発明は、更に前記高温でアルミナ保護皮膜を形成する化合物の線膨張係数が $6 \sim 10 \text{ ppm/K}$ である請求項 2 記載の耐酸化被覆ニオブ基合金の製造方法としたものである。

【0008】 また、請求項 4 に係る発明は、前記加圧時の圧力が $20 \sim 80 \text{ MPa}$ である請求項 2 又は請求項 3 記載の耐酸化被覆ニオブ基合金の製造方法としたものである。

【0009】 本発明においては上記のように、ニオブ基合金基材上に薄いアルミニウム箔、さらにその上に高温大気中でアルミナ保護皮膜を形成し優れた耐酸化性を示す化合物粉末をのせて、真空中あるいはアルゴンガス雰囲気中で加圧焼結を行い、焼結中アルミニウム箔に周辺の微量の酸素を吸収させ、化合物層とニオブ基合金基材に対して反応を起こさず、かつ密着性に優れるアルミナ中間層を形成させることにより、高温において安定でかつ耐酸化性の優れる、アルミナ拡散防止中間層を含むニオブ基合金が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に係る、アルミナ拡散防止中間層を含むニオブ基合金用耐酸化コーティング法の実施の形態を実施例、実験例に基づいて図面を参照して説明する。本発明は、アルミナ保護皮膜を形成して優れた耐酸化性を示す化合物層と、ニオブ基合金基材の密着性を向上し、かつ高温における両者間の相互拡散を防ぐため、化合物粉末と合金基材間にアルミニウム箔を挟んで加圧焼結し、その焼結中にアルミニウム箔に周囲の微量

の酸素を吸収させ、アルミナ中間層を形成させるものである。

【0011】なお、本発明で言う周囲の微量の酸素とは、化合物粉末、アルミニウム箔、ニオブ基合金基材の表面に吸着したもの、又は真空あるいはアルゴンガス雰囲気中に微量に存在する酸素を言う。

【0012】アルミナ中間層上にコーティングする化合物がアルミナ保護皮膜を形成する理由は次の通りである。即ち、ある化合物がアルミナ保護皮膜を形成することは、その化合物が高温で優れた耐酸化性を示すと同時に、アルミナと密着性が良くかつ反応しない必要があるためである。

【0013】このような化合物としては、例えば $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 、 $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 、 NiAl 、 FeAl 、 Al_3Ti 、 $(\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ ($\text{X}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ag}, \text{Pd}$) 系金属間化合物を Al_2O_3 で、あるいは Fe-Cr-Al 系合金を Al_2O_3 で複合した材料が存在する。したがって本願発明において「高温でアルミナ保護皮膜を形成して優れた耐酸化性を示す外側コーティング層」とは上記のような材料を用いたコーティング層を意味し、また、「高温でアルミナ保護皮膜を形成する化合物粉末」とは上記のような材料の粉末を意味する。

【0014】またこの化合物の線膨張係数を $6 \sim 10 \text{ ppm/K}$ とした理由は、ニオブ基合金およびアルミナの線膨張係数が 8 ppm/K 程度で、この係数値から離れるほど熱応力による亀裂がコーティング層中に発生しやすくなるためである。

【0015】さらにアルミナ中間層を形成させるためにアルミニウム箔を使用する理由は、アルミニウム箔を用いるとアルミナ粉末を挟んでコーティングするよりも、コーティングに必要な焼結温度を数百 $^{\circ}\text{C}$ 低く抑えられるためである。

【0016】本発明において、加圧焼結はニオブ基合金が酸化しない真空あるいはアルゴンガス雰囲気中であれば、どのような方法で行っても良いが、加圧する圧力は $20 \sim 80 \text{ MPa}$ が適当である。

【0017】次に本発明の一実施例を説明する。ニオブ基合金は高融点で高温強度に優れているが、高温における耐酸化性に劣る欠点がある。このようなニオブ基合金基材表面上に薄いアルミニウム箔、さらにその上にアルミナ保護皮膜を形成し優れた耐酸化性を示す化合物粉末をのせて加圧焼結を行うという製造方法を用いることにより、密着性が良好でかつ高温で拡散による劣化が起こりにくい、アルミナ拡散防止中間層を含むニオブ基合金を提供することができた。

【0018】図1には加圧焼結法を用いて、ニオブ基合金基材上にアルミナ中間層およびアルミナ保護皮膜を形成する化合物層の二層コーティングを施した実験例を示す。同図において、内径 15 mm のグラファイト製のダイス1内に直径 15 mm 、厚さ 4 mm のニオブ基材2をのせ、

その上に厚さ 7 ミクロン のアルミニウム箔3、さらにその上に焼結後の厚さが $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ になる重量の $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_{2-50}$ 重量% Al_2O_3 粉末4をのせてセット後、加圧力 40 MPa で加圧し、その際のダイの表面温度を 1350°C とし、保持時間 0.6 ks の条件で放電プラズマ焼結を行った。それにより作製したニオブ基合金の外観を図2(a)に示す。

【0019】焼結後、得られたコーティング材について断面の組織観察を行い、さらにコーティング材の熱的安定性を調べるために真空中室温から 1200°C まで昇温、保持(1.8 ks)、降温を繰り返す熱サイクル試験を行った。図2(b)および図2(c)に放電プラズマ焼結法により作製されたコーティング材の概観、断面組織写真をそれぞれ示すが、コーティング層中には亀裂の発生は観察されず、また本来互いに反応するはずの $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_{2-50}$ 重量% Al_2O_3 層とニオブ基材間で拡散による反応はアルミナ中間層の形成により観察されなかった。熱サイクル試験の結果、このコーティング材は 50 回のサイクル後でもコーティング層中に亀裂が発生せず、かつ拡散による劣化も起こさないことが分かった。

【0020】以上、本発明に係る実施の形態を説明したが、本発明は以上のような実施例、実験例に示す構成に限定されることなく、特許請求の範囲記載の技術的事項の範囲内でいろいろな実施の態様があることは言うまでもない。

【0021】

【発明の効果】上記のように本発明の、アルミナ拡散防止中間層を含むニオブ基合金用耐酸化コーティング法を用いて作製したニオブ基合金は、高温において拡散によるコーティング層の劣化あるいはコーティング層の剥離を起こしにくく、高温における安定性も期待できることから、耐酸化性に劣る従来のニオブ基合金の耐酸化コーティング技術としての応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 アルミナ拡散防止中間層を含むニオブ基合金用耐酸化コーティング法の実験例

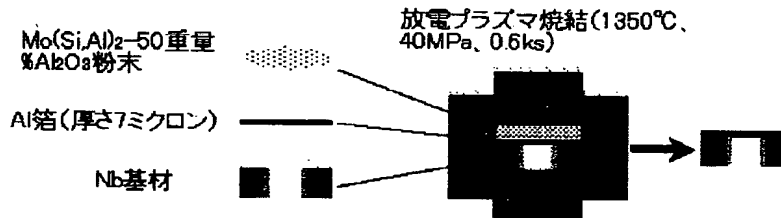
【図2】 図2(a) 加圧焼結により作製した $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_{2-50}$ 重量% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二層被覆ニオブ基合金の外観、(b) 加圧焼結により作製した $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_{2-50}$ 重量% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二層被覆ニオブ基合金のコーティング層全体の断面写真、(c)加圧焼結により作製した $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_{2-50}$ 重量% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二層被覆ニオブ基合金の Al_2O_3 中間層付近の断面写真。

【符号の説明】

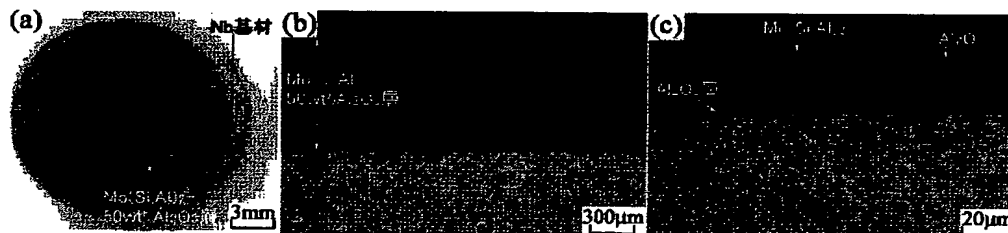
- 1 加圧焼結用ダイス
- 2 ニオブ基合金
- 3 アルミニウム箔
- 4 アルミナ保護皮膜形成用化合物粉末

BEST AVAILABLE COPY

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
F 0 1 D 5/28		F 0 1 D 5/28	
F 0 2 C 7/00		F 0 2 C 7/00	C
// C 2 2 C 29/12		C 2 2 C 29/12	Z

F タ-ム (参考) 3G002 AA11 AB07 AB08 AB09 BA06
 BB04 BB05 CA11 DA08 EA06
 FB03 GA10 GB04
 4K018 AA22 AA24 AB01 AD09 BA09
 BA11 BA13 DA14 DA33 EA06
 JA03 JA07 KA07 KA58
 4K044 AA06 BA02 BA13 BB03 BC02
 CA23 CA24 CA27 CA29 CA42